

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Requested document: [JP11126622 click here to view the pdf document](#)

SEPARATOR FOR LOW-TEMPERATURE TYPE FUEL CELL

Patent Number: JP11126622
Publication date: 1999-05-11
Inventor(s): FUKUI YASUSHI;; MATSUNO MASANORI;; SAITO MINORU
Applicant(s): NISSHIN STEEL CO LTD;; TOYOTA MOTOR CORP
Requested Patent: ☐ [JP11126622](#)
Application Number: JP19970288928 19971021
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M8/02; H01M8/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator made of metal for a low-temperature type fuel cell excellent in acid resistance and conductivity, and suppressing the amount of Joule heat generation caused by contact resistance.

SOLUTION: In this separator, stainless steel is used as a base material 15 and a plating layer 14 of Ta, Ti, or Ta-Ti having dispersed carbonous particles 13 is formed on a surface of the base material. Carbon black or graphite particles are used as the carbonous particles 13 to be dispersed in the plating layer 14. Because the separator has low contact resistance, generation of Joule heat is suppressed which causes heat loss when many cells are layered. Molding of a shape needed by a separator can be accomplished by pressing, blanking, or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-126622

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-288928

(22) 出願日 平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 福居 康

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(72) 発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温型燃料電池用セパレータ

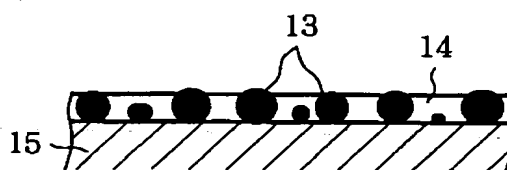
(57) 【要約】

【目的】 耐酸性及び導電性に優れ、接触抵抗に起因するジュール熱の発生量を抑えた低温型燃料電池用金属製セパレータを得る。

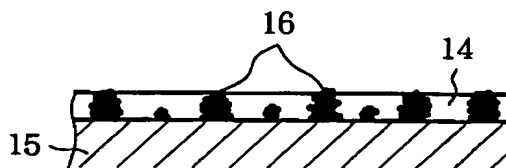
【構成】 このセパレータは、ステンレス鋼を基材15とし、カーボン系粒子13を分散させたTa、Ti又はTa-Ti系のめっき層14が基材表面に形成されている。めっき層14に分散させるカーボン系粒子13としては、カーボンブラック又は黒鉛粒子が使用される。

【効果】 接触抵抗が低いセパレータであるため、多数のセルを積層した場合にも熱損失となるジュール熱の発生が抑えられる。しかも、プレス成形、打ち抜き加工等によってセパレータとして必要な形状に成形できる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子が分散したTi、Ta又はTi-Ta合金からなるめっき層が基材表面に形成されており、且つカーボン系粒子がめっき層の表層に露出している低温型燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 カーボン系粒子がカーボンブラック又は黒鉛粒子である請求項1記載の低温型燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子型燃料電池を始めとする低温で稼動する燃料電池の金属製セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池のなかでも、固体高分子型の燃料電池は、100℃以下の温度で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。また、各部材が固体からなるため、構造が簡単でメンテナンスが容易である、振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。更に、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率が高く、騒音が小さい等の長所を備えている。これらの長所から、電気自動車搭載用としての用途が検討されている。ガソリン自動車と同等の走行距離を出せる燃料電池を自動車に搭載できると、NO_x、SO_xの発生がほとんどなく、CO₂の発生が半減する等のように環境に対して非常にクリーンなものになる。固体高分子型燃料電池は、分子中にプロトン交換基をもつ固体高分子樹脂膜がプロトン導電性電解質として機能することを利用したものであり、他の形式の燃料電池と同様に固体高分子膜の一侧に水素等の燃料ガスを流し、他側に空気等の酸化性ガスを流す構造になっている。

【0003】具体的には、固体高分子膜1は、図1に示すように両側に空気電極2及び水素電極3が接合され、それぞれガasket 4を介してセパレータ5を対向させている。空気電極2側のセパレータ5には空気供給口6、空気排出口7が形成され、水素電極3側のセパレータ5には水素供給口8、水素排出口9が形成されている。セパレータ5には、水素g及び酸素又は空気oの導通及び均一分配のため、水素g及び酸素又は空気oの流動方向に延びる複数の溝10が形成されている。また、発電時に発熱があるため、給水口11から送り込んだ冷却水wをセパレータ5の内部に循環させた後、排水口12から排出させる水冷機構をセパレータ5に内蔵させている。水素供給口8から水素電極3とセパレータ5との間隙に送り込まれた水素gは、電子を放出したプロトンとなって固体高分子膜1を透過し、空気電極2側で電子を受け、空気電極2とセパレータ5との間隙を通過する酸素又は空気oによって燃焼する。そこで、空気電極2と水素電極3との間に負荷をかけるとき、電力を取り出

すことができる。

【0004】燃料電池は、1セル当りの発電量が極く僅かである。そこで、図1(b)に示すようにセパレータ5、5で挟まれた固体高分子膜を1単位とし、複数のセルを積層することによって取出し可能な電力量を大きくしている。多数のセルを積層した構造では、セパレータ5の抵抗が発電効率に大きな影響を及ぼす。発電効率を向上させるためには、導電性が良好で接触抵抗の低いセパレータが要求され、リン酸塩型燃料電池と同様に黒鉛質のセパレータが使用されている。黒鉛質のセパレータは、黒鉛ブロックを所定形状に切り出し、切削加工によって各種の孔や溝を形成している。そのため、材料費や加工費が高く、全体として燃料電池の価格を高騰させると共に、生産性を低下させる原因になっている。しかも、材質的に脆い黒鉛でできたセパレータでは、振動や衝撃が加えられると破損する虞れが大きい。そこで、プレス加工やパンチング加工等によって金属板からセパレータを作ることが特開平8-180883号公報で提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、酸素又は空気oが通過する空気電極2側は、酸性度がpH2~3の酸性雰囲気にある。このような強酸性雰囲気に耐え、しかもセパレータに要求される特性を満足する金属材料は、これまでのところ実用化されていない。たとえば、酸性雰囲気に耐える金属材料としてステンレス鋼等の耐酸性材料が考えられる。これらの材料は、表面に形成した強固な不動態皮膜によって耐酸性を呈するものであるが、不動態皮膜によって表面抵抗や接触抵抗が高くなる。接触抵抗が高くなると、接触部分で多量のジュール熱が発生し、大きな熱損失となり、燃料電池の発電効率を低下させる。他の金属板でも、接触抵抗を高くする酸化膜が常に存在するものがほとんどである。

【0006】表面に酸化皮膜や不動態皮膜を形成しない金属材料としては、Auが知られている。Auは、酸性雰囲気にも耐えるが、非常に高価な材料であるため燃料電池のセパレータ材としては実用的でない。Ptは、酸化皮膜や不動態皮膜が形成されにくい金属材料であり、酸性雰囲気にも耐えるが、Auと同様に非常に高価な材料であるため実用的でない。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、カーボン粒子を分散させたTi、Ta又はTi-Ta合金めっき層をステンレス鋼表面に形成させることにより、耐酸性を確保しながら良好な導電性及び低い接触抵抗を示す金属製セパレータを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の低温型燃料電池用セパレータは、その目的を達成するため、ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子が分散し、Ti、Ta又はTi-Ta合金からなるめっき層が基材表面に形成さ

れており、且つカーボン系粒子がめっき層の表層に露出していることを特徴とする。Ti、Ta又はTi-Ta合金からなるめっき層に分散させるカーボン系粒子としては、カーボンブラック又は黒鉛粒子が使用される。

【0008】

【作用】本発明の低温型燃料電池用セパレータは、図2に示すように、カーボンブラック、黒鉛粉末等のカーボン系粒子13が分散したTi、Ta又はTi-Ta合金からなるめっき層14をステンレス鋼基材15の表面に形成させている。このセパレータは、図1に示す固体高分子型燃料電池の外に、アルカリ型燃料電池等の燃料電池用セパレータとしても使用できる。カーボンブラックや黒鉛粉末は、純度が高く、不純物に起因する酸化膜や他の皮膜を生成させる等の問題がないので、カーボン系粒子13として好適である。また、高純度であることから、耐酸性にも優れ、燃料電池の固体高分子膜を汚染することもない。この点、石油、石炭等の未燃焼生成物である煤やタールでは、多量に含まれている不純物に起因して酸化膜や他の皮膜が生成し易い。更に、不純物によって固体高分子膜が汚染され、燃料電池自体の性能を低下させる虞れもある。

【0009】カーボン系粒子13は、表面に酸化膜を生成することがなく、低い接触抵抗及び優れた耐酸性を示す。また、セパレータと接触する空気電極や水素電極等が主としてカーボン系の材料でできている。そのため、カーボン系粒子を分散させためっき層14は電極に対する馴染みが良く、接触抵抗を一層低下させる。したがって、多数のセルを積層した構造の燃料電池であっても、発生するジュール熱が少なく、発電効率が向上する。しかも、カーボン系粒子13をめっき層14で担持しているため、プレス加工、打ち抜き加工等によってめっき層14からカーボン系粒子13が脱落することが抑制される。したがって、めっき後のステンレス鋼基材は、セパレータとして必要な形状に加工される。

【0010】

【実施の形態】本発明のセパレータは、耐酸性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼やオーステナイト・フェライト二相系ステンレス鋼をステンレス鋼基材15として使用している。基材の要求特性としては、酸化性雰囲気中の酸による腐食だけではなく、非酸化性の酸による腐食にも耐えることが必要であることから、Crに加えてNiを合金成分として添加することにより耐酸性を向上させる。基材15自体の耐酸性が優れているため、めっき層14にピンホールやクラック等があっても腐食性雰囲気中に曝された場合でも、十分な耐久性をもつセパレータとなる。

【0011】使用可能なオーステナイト系ステンレス鋼は、14～35重量%のCr濃度及び5～60重量%のNi濃度をもつ。たとえば、C：0.008～0.2重量%、Si：0.05～5.0重量%、Mn：0.1～

5.0重量%、Ni：5.0～60重量%、Cr：14～35重量%を含む組成をもつものが使用される。使用可能なオーステナイト・フェライト二相系ステンレス鋼は、17～35重量%のCr濃度及び2～60重量%のNi濃度をもつ。たとえば、C：0.008～0.2重量%、Si：0.05～5.0重量%、Mn：0.1～5.0重量%、Ni：2.0～60重量%、Cr：17～35重量%を含む組成をもつものが使用される。基材のCr濃度が14重量%未満では、酸化性の酸による腐食雰囲気中での耐酸性が低い。逆に、35重量%を超えるCr濃度では、ステンレス鋼の変形抵抗が大きく、プレス加工等の加工が困難になる。Ni濃度が2重量%未満では、非酸化性の酸による腐食雰囲気中での耐酸性が低い。この耐酸性は、Ni含有量60重量%で飽和し、それ以上添加しても増量に見合った効果がみられず、材料コストの上昇を招く。

【0012】基材の耐酸性を更に高めるため、Mo、Cu、N等の1種又は2種以上を添加しても良い。すなわち、単位面積当りの電流値を上げて出力密度を増加させる燃料電池では、pHが低下することから、より耐酸性に優れたステンレス鋼基材が必要になる。そこで、Mo：0.2～7重量%、Cu：0.1～5重量%、N：0.02～0.5重量%の1種又は2種以上を添加することにより耐酸性を改善する。また、場合によっては、少量のTi、Nb、Zr等の添加によっても耐酸性を高めることができる。

【0013】ステンレス鋼基材15の表面に、カーボン系粒子13を分散させためっき層14を形成する。カーボン系粒子13が分散しためっき層14は、活性化処理したステンレス鋼の表面にカーボン系粒子を散布した後、スパッタリング蒸着法でTa蒸気、Ti蒸気の単独又は両者を所定の流量比でステンレス鋼表面に導入し蒸着させることにより形成される。Ta及びTiは、微量の酸素によって不動態化し、酸化性の酸及び非酸化性の酸の双方に対して優れた耐食性を呈する。Ta-Ti合金も同様であり、非常に耐食性が高い。しかも、Ta及びTiは、炭素と反応し易く、カーボン系粒子13を強く支持できる。カーボン系粒子13は、図2(a)に示すように、表層に露出した状態でめっき層14に分散されている。カーボン系粒子13の露出状態は、めっき層14の形成条件を調整することによって得られる。また、カーボン系粒子13の上に積層される金属層に密着性が低いことから、金属層が自然に脱落するため、特別な露出処理を必要とせずにカーボン系粒子13を露出させることもできる。金属層が脱落し難い場合、必要に応じてめっき層14をブラッシングすると、カーボン系粒子13の上にある金属層が容易に除去される。

【0014】比較的粒径の大きな黒鉛粒子をカーボン系粒子13として使用するとき、図2(a)に示すように個々のカーボン系粒子13がめっき層14に分散する。

粒径の小さなカーボンブラックをカーボン系粒子13として使用する場合、図2(b)に示すようにカーボンブラックが凝集体16としてめっき層14に分散する。蒸着法で形成されためっき層14は比較的薄いため、カーボン系粒子13は、表層側とステンレス鋼基材15との間に直接的な導通路を形成する。また、めっき層14に分散しているカーボン系粒子13によって、めっき層自体の導電性も改善される。

【0015】カーボン系粒子13が接触抵抗及び導電性を改善する作用は、めっき層14に0.01~500mg/m²の割合でカーボン系粒子13を分散させるとき顕著になる。分散量が0.01mg/m²未満ではカーボン系粒子が少なすぎ、表面に露出する粒子が少なくなり、他と接触するカーボン粒子の面積が少なく、十分な接触抵抗改善効果が得られない。逆に、500mg/m

²を超える分散量では、接触抵抗の改善効果が飽和するだけでなく、めっき層が脆くなり、剥離し易くなる。カーボン系粒子13を分散させためっき層14は、酸化性の酸及び非酸化性の酸に対して優れた耐酸性を示す。すなわち、低温型燃料電池に組み込まれるセパレータは、空気又は酸素が流通する酸化性雰囲気曝されると同時に、隙間部分では酸素のない非酸化性雰囲気曝される。めっき層14は、このような雰囲気において優れた耐酸性を示し、セパレータの耐久性を向上させる。

【0016】

【実施例】表1に示した成分・組成をもつステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子分散めっき層を基材表面に蒸着めっきで形成した。

【0017】

表1：実施例で使用したステンレス鋼の組成

例	合金成分及び含有量 (重量%, 残部はFe及び不純物)							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
A	0.05	0.57	0.91	8.9	18.5	-	-	-
B	0.02	0.48	0.55	25.3	24.5	5.1	0.52	0.15
C	0.01	0.83	0.66	6.1	24.8	3.0	0.45	0.13
鋼種A：オーステナイト系								
鋼種B：オーステナイト系								
鋼種C：オーステナイト・フェライト2相系								

【0018】カーボン系粒子として平均粒径2μmの黒鉛粉末及び平均粒径0.03μmのカーボンブラックを使用した。真空チャンバ内でステンレス鋼板の表面を活性化した後、カーボン系粒子をまぶしたフェルトでステンレス鋼の表面を擦り、付着量5~15g/m²でカーボン系粒子をステンレス鋼表面に付着させた。次いで、同じ真空チャンバ内で蒸着速度0.004μm/秒でTa、Tiの単独又は両者を同時にスパッタリング蒸着した。形成されためっき層は、膜厚が0.5μmであり、黒鉛粒子又はカーボンブラックがそれぞれ図2(a)又は(b)に示すように分散していた。カーボン系粒子分散めっき層が形成されたステンレス鋼基材15について、接触抵抗及び耐酸性を調査した。接触抵抗に関しては、荷重10kg/cm²でステンレス鋼基材15にカーボン電極材を接触させ、両者の間の接触抵抗を測定した。耐酸性に関しては、ステンレス鋼基材15を浴温90℃、pH2の硫酸水溶液に浸漬し、腐食減量を測定した。比較のため、めっきしていないステンレス鋼基材及びNiめっき、Cuめっき、Crめっきを施したステン

レス鋼基材についても、同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。

【0019】表2、3の調査結果にみられるように、カーボン系粒子分散めっき層を形成した試験番号1~12及び19~36のステンレス鋼基材は、何れも接触抵抗が低く、耐酸性に優れており、燃料電池用セパレータに要求される特性を備えていることが判る。これに対し、めっき層が形成されていない試験番号13~15のステンレス鋼板は、何れも接触抵抗が高く、燃料電池用セパレータとして使用できなかった。めっきを施したステンレス鋼であっても、低い接触抵抗及び良好な耐食性を呈するものが得られなかった。すなわち、Niめっき層が形成された試験番号16では耐食性が不足し、Cuめっき層が形成された試験番号17では接触抵抗が大きく耐食性も不足していた。また、Crめっき層が形成された試験番号18では、耐食性が若干改善されているものの、接触抵抗が依然として大きな値を示した。

【0020】

表2：カーボン系粒子分散めっき層が接触抵抗及び耐食性に及ぼす影響
 (Ta蒸着めっき層又はTi蒸着めっき層)

試験 番号	鋼 種	めっき層 の種類	付 着 粉 末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g/m^2 \cdot h$	区 分
1	A	Ta	カーボンブラック	4	0.00025	本 発 明 例
2	B		〃	3	0.00010	
3	C		〃	3	0.00018	
4	A		黒 鉛	7	0.00033	
5	B		〃	10	0.00012	
6	C		〃	8	0.00019	
7	A	Ti	カーボンブラック	5	0.00045	比 較 例
8	B		〃	5	0.00018	
9	C		〃	5	0.00010	
10	A		黒 鉛	9	0.00040	
11	B		〃	7	0.00016	
12	C		〃	7	0.00021	
13	A	めっきしていない ステンレス鋼		307	0.00090	比 較 例
14	B			279	0.00011	
15	C			288	0.00012	
16	B	Niめっき		26	0.17	例
17	B	Cuめっき		120	0.098	
18	B	Crめっき		36	0.0025	

表3：カーボン系粒子分散めっき層が接触抵抗及び耐食性に及ぼす影響
(Ta-Ti系めっき層)

試験 番号	鋼 種	めっき層の Ti含有量 重量%	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g/m^2 \cdot h$
19	A	20	カーボンブラック	7	0.00022
20	B		〃	9	0.00011
21	A		黒鉛	8	0.00011
22	A		〃	9	0.00025
23	B		〃	9	0.00011
24	C		〃	11	0.00010
25	A		カーボンブラック	8	0.00035
26	B	40	〃	6	0.00016
27	C		〃	9	0.00016
28	A		黒鉛	11	0.00036
29	B		〃	13	0.00012
30	C		〃	10	0.00019
31	A	70	カーボンブラック	8	0.00037
32	B		〃	8	0.00014
33	C		〃	8	0.00010
34	A		黒鉛	11	0.00038
35	B		〃	10	0.00011
36	C		〃	14	0.00016

【0022】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のセパレータは、耐酸性の良好なステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子を分散させたTa、Ti又はTa-Ti系のめっき層を基材表面に形成することにより、導電性及び耐酸性を改善している。そのため、多数のセルを積層した構造をもつ低温型燃料電池用のセパレータとして使用するとき、強酸性雰囲気においても腐食が少ない優れた耐久性を示すと共に、多数のセルを積層したときに発生しがちな熱損失を抑制し、発電効率の高い燃料電池を形成することが可能になる。また、プレス加工や打ち抜き加工によって必要形状に加工されるため、材料コストや製造コスト等を下げ、低温型燃料電池が生産性良く製造される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の固体高分子膜を電解質として使用した

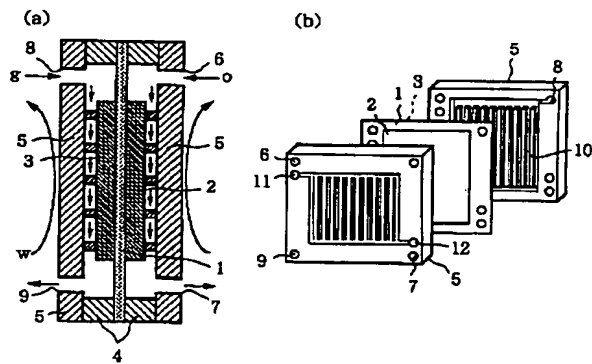
燃料電池の内部構造を説明する断面図(a)及び分解斜視図(b)

【図2】 黒鉛粉末分散めっき層が形成されたステンレス鋼基材(a)及びカーボンブラック分散めっき層が形成されたステンレス鋼基材(b)

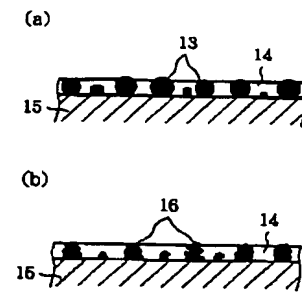
【符号の説明】

- 1：固体高分子膜 2：空気電極 3：水素電極
4：ガスケット
5：セパレータ 6：空気供給口 7：空気排出口
8：水素供給口
9：水素排出口 10：溝 11：給水口 12：排水口
13：黒鉛粒子 14：めっき層 15：ステンレス鋼基材
16：カーボンブラックの凝集体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 実
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内